

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日      2 0 0 3 年 1 0 月    3 日  
Date of Application:

出 願 番 号      特 願 2 0 0 3 - 3 4 5 7 5 2  
Application Number:  
[ST. 10/C] :      [ J P 2 0 0 3 - 3 4 5 7 5 2 ]

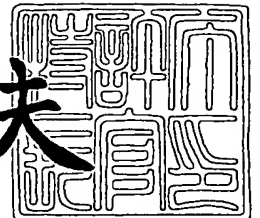
出 願 人      株式会社村田製作所  
Applicant(s):



2 0 0 3 年 1 0 月 2 1 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号    出証特 2 0 0 3 - 3 0 8 6 4 0 8

【書類名】 特許願  
【整理番号】 33-0032  
【提出日】 平成15年10月 3日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 C04B 35/46  
H01L 3/12  
H01G 4/12

【発明者】  
【住所又は居所】 京都府長岡京市天神二丁目 2 6 番 1 0 号  
株式会社村田製作所内  
【氏名】 伴野 晃一

【特許出願人】  
【識別番号】 000006231  
【住所又は居所】 京都府長岡京市天神二丁目 2 6 番 1 0 号  
【氏名又は名称】 株式会社村田製作所

【代理人】  
【識別番号】 100117477  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 國弘 安俊  
【電話番号】 06(6101)1266  
【ファクシミリ番号】 06(6101)1267

【先の出願に基づく優先権主張】  
【出願番号】 特願2002-351727  
【出願日】 平成14年12月 3日

【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 132493  
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】  
【物件名】 特許請求の範囲 1  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 図面 1  
【物件名】 要約書 1  
【包括委任状番号】 0200746

**【書類名】 特許請求の範囲****【請求項 1】**

一般式  $a \{ (Sr_b Ca_{1-b}) TiO_3 \} - (1-a) [Bi_2O_3 \cdot nTiO_2]$  ( $a$ 、 $b$  はモル比、 $n$  は  $Bi_2O_3$  に対する  $TiO_2$  のモル比を示す) で表される主成分と、一般式  $xMgTiO_3 + yMnO_m + zLn_2O_3$  ( $x$ 、 $y$ 、 $z$  は前記主成分 100 重量部に対する各重量比、 $m$  は 1~2、 $Ln$  は  $La$ 、 $Ce$ 、 $Pr$ 、 $Nd$ 、 $Sm$ 、 $Eu$ 、 $Gd$ 、 $Dy$ 、 $Ho$  及び  $Er$  から選択された 1 種以上の元素を示す) で表される副成分とを含有し、

前記モル比  $a$ 、 $b$ 、 $n$ 、及び前記重量比  $x$ 、 $y$ 、 $z$  が、各々

$0.88 \leq a \leq 0.92$ 、

$0.30 \leq b \leq 0.50$ 、

$1.8 \leq n \leq 3.0$ 、

$1.0 \leq x \leq 3.0$ 、

$0.1 \leq y \leq 2.0$ 、

及び、

$0 < z \leq 3.0$

であることを特徴とする誘電体磁器組成物。

**【請求項 2】**

$TiO_2$  が前記副成分に含有されると共に、前記  $TiO_2$  の含有量は、前記副成分中の  $Ln$  元素に対する  $Ti$  元素のモル比  $p$  で、 $0 < p \leq 1.5$  であることを特徴とする請求項 1 記載の誘電体磁器組成物。

**【請求項 3】**

$SiO_2$  が前記副成分に含有されると共に、前記  $SiO_2$  の含有量が、前記主成分 100 重量部に対する重量比  $w$  で、 $0 < w \leq 1$  であることを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 記載の誘電体磁器組成物。

**【請求項 4】**

請求項 1 乃至請求項 3 のいずれかに記載の誘電体磁器組成物からなるセラミック焼結体の表面に電極部が形成されていることを特徴とするセラミック電子部品。

## 【書類名】明細書

【発明の名称】誘電体磁器組成物、及びセラミック電子部品

## 【技術分野】

【0001】

本発明は誘電体磁器組成物、及びセラミック電子部品に関し、特に、高誘電率系の誘電体磁器組成物、及び該誘電体磁器組成物を使用して製造された単板コンデンサ、トリマーコンデンサ、積層セラミックコンデンサ等のセラミック電子部品に関する。

## 【背景技術】

【0002】

従来より、高誘電率系の誘電体磁器組成物としては、 $\text{SrTiO}_3$ （チタン酸ストロンチウム）、 $\text{PbTiO}_3$ （チタン酸鉛）、 $\text{CaTiO}_3$ （チタン酸カルシウム）、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ （酸化ビスマス）、 $\text{TiO}_2$ （二酸化チタン）、及び $\text{SnO}_2$ （酸化スズ）を主成分とした誘電体磁器組成物が提案されている（特許文献1）。

【0003】

【特許文献1】特開平3-97669号公報

## 【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら、上記特許文献1の誘電体磁器組成物は、Pb成分を組成中に含有しているため、環境負荷物質の低減という観点から問題があった。

【0005】

本発明はこのような事情に鑑みなされたものであって、Pb成分を含有しなくとも、誘電率やQ値を高く維持しつつ、温度特性の直線性に優れ、誘電率の温度変化率を小さく制御することができる誘電体磁器組成物、及び該誘電体磁器組成物を使用して製造されたセラミック電子部品を提供することを目的とする。

## 【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者は、上記目的を達成するために鋭意研究したところ、一般式  $a[(\text{Sr}_b\text{Ca}_{1-b})\text{TiO}_3] - (1-a)[\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot n\text{TiO}_2]$ （a、bはモル比、nは $\text{Bi}_2\text{O}_3$ に対する $\text{TiO}_2$ のモル比）で表される主成分に、一般式  $x\text{MgTiO}_3 + y\text{MnO}_m + z\text{Ln}_2\text{O}_3$ （x、y、zは前記主成分100重量部に対する重量比、mは1～2）で表される副成分を含有し、さらに、上記a、b、n、x、y及びzを所定範囲に規定すると共に、Lnとして特定のランタノイド元素、すなわちLa（ランタン）、Ce（セリウム）、Pr（プラセオジウム）、Nd（ネオジウム）、Sm（サマリウム）、Eu（ユウロピウム）、Gd（ガドリニウム）、Dy（ジスプロシウム）、Ho（ホルミウム）、又はEr（エルビウム）を使用することにより、組成物中にPb成分を含有しなくとも、誘電率が300以上であって、かつQ値が1000以上であり、しかも通常使用する温度範囲（-55℃～85℃）での誘電率の変化率（以下、「温度係数」という）を-2000ppm/℃以内に小さく制御することができるという知見を得た。

【0007】

本発明はこのような知見に基づきなされたものであって、本発明に係る誘電体磁器組成物は、一般式  $a[(\text{Sr}_b\text{Ca}_{1-b})\text{TiO}_3] - (1-a)[\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot n\text{TiO}_2]$ （a、bはモル比、nは $\text{Bi}_2\text{O}_3$ に対する $\text{TiO}_2$ のモル比を示す）で表される主成分と、一般式  $x\text{MgTiO}_3 + y\text{MnO}_m + z\text{Ln}_2\text{O}_3$ （x、y、zは前記主成分100重量部に対する重量比、mは1～2、LnはLa、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Dy、Ho及びErから選択された1種以上の元素を示す）で表される副成分とを含有し、前記モル比a、b、n、及び前記重量比x、y、zが、各々  $0.88 \leq a \leq 0.92$ 、 $0.30 \leq b \leq 0.50$ 、 $1.8 \leq n \leq 3.0$ 、 $1.0 \leq x \leq 3.0$ 、 $0.1 \leq y \leq 2.0$ 、及び  $0 < z \leq 3.0$ であることを特徴としている。

【0008】

また、本発明者の更なる研究結果により、 $TiO_2$  を、 $Ln$  元素に対する  $Ti$  元素のモル比で、1.5 以下となるように副成分として添加することにより、温度特性の劣化を招くことなく誘電率の更なる向上を図ることができるということが判明した。

#### 【0009】

そこで、本発明の誘電体磁器組成物は、 $TiO_2$  が前記副成分に含有されると共に、前記  $TiO_2$  の含有量は、前記副成分中の  $Ln$  元素に対する  $Ti$  元素のモル比  $p$  で、 $0 < p \leq 1.5$  であることを特徴としている。

#### 【0010】

さらに、本発明者が鋭意研究を重ねたところ、上記主成分 100 重量部に対する重量比で、1 以下の  $SiO_2$  (二酸化ケイ素) を含有させることにより、誘電特性を損なうことなく焼成温度を低下させることができ、しかも機械的強度をより一層向上させることができるということが判明した。

#### 【0011】

そこで、本発明の誘電体磁器組成物は、 $SiO_2$  が前記副成分に含有されると共に、前記  $SiO_2$  の含有量が、前記主成分 100 重量部に対する重量比  $w$  で、 $0 < w \leq 1$  であることを特徴としている。

#### 【0012】

また、本発明に係るセラミック電子部品は、上記誘電体磁器組成物からなるセラミック焼結体の表面に電極部が形成されていることを特徴としている。

#### 【発明の効果】

#### 【0013】

上記誘電体磁器組成物によれば、上記主成分と上記副成分とを含有し、モル比  $a$ 、 $b$ 、 $n$ 、及び重量比  $x$ 、 $y$ 、 $z$  が、各々  $0.88 \leq a \leq 0.92$ 、 $0.30 \leq b \leq 0.50$ 、 $1.8 \leq n \leq 3.0$ 、 $1.0 \leq x \leq 3.0$ 、 $0.1 \leq y \leq 2.0$ 、及び、 $0 < z \leq 3.0$  であるので、 $Pb$  成分を含まなくとも、誘電率や  $Q$  値が高く、温度特性の直線性に優れ、誘電率の温度変化率が小さく、強度的にも実用に十分に耐え得る高誘電率系の誘電体磁器組成物を容易に得ることができる。

#### 【0014】

また、前記副成分中の  $Ln$  元素に対する  $Ti$  元素のモル比  $p$  が、 $0 < p \leq 1.5$  となるように前記副成分中に  $TiO_2$  を含有させることにより、温度特性の劣化を招くことなく誘電率を更に向上させることが可能となる。

#### 【0015】

また、前記主成分 100 重量部に対し、重量比  $w$  で  $0 < w \leq 1$  の  $SiO_2$  を副成分として含有することにより、焼成温度を低下させることが可能となり、しかも抗折強度をより一層向上させることが可能となる。

#### 【0016】

また、上記セラミック電子部品によれば、上記誘電体磁器組成物の表面に電極部が形成されているので、誘電率が 300 以上で  $Q$  値が 1000 以上であり、しかも温度係数を  $-2000 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$  以内に小さく制御することができ、したがってセラミック焼結体に  $Pb$  成分を含有していなくとも、高品質・高誘電率で温度特性が良好かつ機械的強度にも優れた各種セラミックコンデンサ等のセラミック電子部品を容易に得ることができる。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0017】

次に、本発明の実施の形態を詳説する。

#### 【0018】

図 1 は本発明の誘電体磁器組成物を使用して製造されたセラミック電子部品としての単板コンデンサの一実施の形態を示す一部破断正面図である。

#### 【0019】

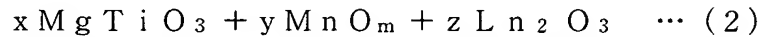
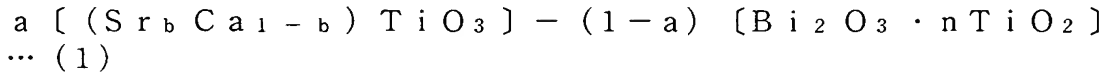
該単板コンデンサは、本発明の誘電体磁器組成物からなるセラミック焼結体 1 と、該セラミック焼結体 1 の表裏両面に形成された電極部 2 と、はんだ 3 を介して前記電極部と電

氣的に接続された一対のリード線4a、4bと、セラミック焼結体1を被覆する樹脂製の外装5とから構成されている。

#### 【0020】

そして、本実施の形態では、セラミック焼結体1を形成する誘電体磁器組成物が、下記一般式(1)を主成分とし、下記一般式(2)を副成分として含有している。

#### 【0021】



ここで、aは $Bi_2O_3 \cdot nTiO_2$ に対する $(Sr_bCa_{1-b})TiO_3$ のモル比、bはCaに対するSrのモル比、nは $Bi_2O_3$ に対する $TiO_2$ のモル比、x、y、zは前記主成分100重量部に対する各重量比、mは1~2、LnはLa、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Dy、Ho及びErから選択された1種以上の元素である。

#### 【0022】

そして、上記誘電体磁器組成物は、モル比a、b、n、重量比x、y、zは、各々下記数式(3)~(8)を充足するように調製されている。

#### 【0023】

$$0.88 \leq a \leq 0.92 \quad \dots (3)$$

$$0.30 \leq b \leq 0.50 \quad \dots (4)$$

$$1.8 \leq n \leq 3.0 \quad \dots (5)$$

$$1.0 \leq x \leq 3.0 \quad \dots (6)$$

$$0.1 \leq y \leq 2.0 \quad \dots (7)$$

及び、

$$0 < z \leq 3.0 \quad \dots (8)$$

上記誘電体磁器組成物が、このような成分組成を有することにより、誘電率が300以上の高誘電率とQ値が1000以上を確保しながら、-55℃~85℃の温度範囲内での20℃の静電容量を基準とした温度係数を-2000ppm/℃以内に小さく抑制することができ、温度特性の直線性に優れ、しかも実用に耐え得る機械的強度を有した単板コンデンサを容易に得ることができる。

#### 【0024】

以下、これらの限定理由について詳述する。

#### 【0025】

(1) モル比a

$Bi_2O_3 \cdot nTiO_2$ に対する $(Sr_bCa_{1-b})TiO_3$ のモル比aが0.88未満になると $Bi_2O_3 \cdot nTiO_2$ のモル比(1-a)が0.12を超える。すなわち、この場合、 $Bi_2O_3$ のモル量が多くなりすぎるため、Q値が1000未満となって高いQ値を有する誘電体磁器組成物を得ることができなくなる。一方、モル比aが0.92を超えると $Bi_2O_3 \cdot nTiO_2$ のモル量が0.08未満となり、温度係数が-2000ppm/℃よりも負側に偏位し、温度特性が悪化する。

#### 【0026】

そこで、本実施の形態では、モル比aが $0.88 \leq a \leq 0.92$ となるように組成調製している。

#### 【0027】

(2) モル比b

Caに対するSrのモル比bが0.30未満になると、 $CaTiO_3$ のモル量が多くなりすぎるため、誘電率が300未満に低下し、高誘電率の誘電体磁器組成物を得ることができなくなる。一方、モル比bが0.50を超えると $SrTiO_3$ のモル量が多くなりすぎるため、Q値が1000以下となり、Q値の高い誘電体磁器組成物を得ることができなくなる。

#### 【0028】

そこで、本実施の形態では、モル比  $b$  が  $0.30 \leq b \leq 0.50$  となるように組成調製している。

#### 【0029】

##### (3) モル比 $n$

$TiO_2$  の  $Bi_2O_3$  に対するモル比  $n$  が 1.8 未満になると、 $TiO_2$  の含有モル量が少なくなりすぎるため、誘電率が 300 未満となり、高誘電率の誘電体磁器組成物を得ることができなくなる。一方、前記モル比  $n$  が 3.0 を超えると、 $TiO_2$  のモル量が多くなりすぎるため、 $Q$  値が 1000 未満となり、 $Q$  値の高い誘電体磁器組成物を得ることができない。

#### 【0030】

そこで、本実施の形態では、モル比  $n$  が  $1.8 \leq n \leq 3.0$  となるように組成調製している。

#### 【0031】

##### (4) 重量比 $x$

上記主成分（一般式（1））100重量部に対し、 $MgTiO_3$  の重量比  $x$  が 1.00 未満になると、温度係数が  $-2000 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$  よりも負側に偏位し、温度特性が悪化する。一方、重量比  $x$  が 3.0 を超えると、誘電率が 300 未満となって高誘電率の誘電体磁器組成物を得ることができなくなる。

#### 【0032】

そこで、本実施の形態では、重量比  $x$  が  $1.0 \leq x \leq 3.0$  となるように組成調製している。

#### 【0033】

##### (5) 重量比 $y$

上記主成分（一般式（1））100重量部に対し、 $MnO_m$ （但し、 $M=1\sim 2$ ）の重量比  $y$  が 0.1 未満になると、温度係数が  $-2000 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$  よりも負側に偏位し、温度特性が悪化する。一方、重量比  $y$  が 2.0 を超えると誘電率が 300 未満となって高誘電率の誘電体磁器組成物を得ることができなくなる。

#### 【0034】

そこで、本実施の形態では、重量比  $y$  が  $0.1 \leq y \leq 2.0$  となるように組成調製している。

#### 【0035】

##### (6) 重量比 $z$

上記主成分（一般式（1））に対し  $Ln_2O_3$  を副成分として添加することにより、温度特性及び抗折強度を向上させることができるが、上記主成分 100重量部に対し  $Ln_2O_3$  の重量比  $z$  が 3.0 を超えると、誘電率が 300 未満となって高誘電率の誘電体磁器組成物を得ることができなくなる。

#### 【0036】

そこで、本実施の形態では、重量比  $z$  が  $0 < z \leq 3.0$  となるように組成調製している。

#### 【0037】

##### (7) $Ln$

$Ln$  をランタノイド系列中の  $La$ 、 $Ce$ 、 $Pr$ 、 $Nd$ 、 $Sm$ 、 $Eu$ 、 $Gd$ 、 $Dy$ 、 $Ho$ 、 $Er$  の中から選択される特定元素に限定し、これら特定元素を  $Ln_2O_3$  の形態で主成分 100重量部に対する重量比  $z$  で、 $0 < z \leq 3.0$  添加することにより、誘電率が 300 以上で  $Q$  値が 1000 以上、かつ温度係数を  $-2000 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$  以内に小さく抑制することができる誘電特性に優れた誘電体磁器組成物を得ることができ、しかも抗折強度が 130MPa 以上の機械的強度にも優れた誘電体磁器組成物を得ることができる。

#### 【0038】

一方、前記特定元素以外の元素、例えば、 $Yb$ 、 $Y$  等の元素を添加した場合は、誘電率又は  $Q$  値の少なくともいずれか一方の特性が低下し、所望の高誘電率及び高品質係数を有

する誘電体磁器組成物を得ることができなくなる。

【0039】

そこで、本実施の形態では、副成分として、上述した特定のランタノイド元素を誘電体磁器組成物中に含有させている。

【0040】

次に、上記単板コンデンサの製造方法について説明する。

【0041】

まず、上記誘電体磁器組成物を作製する。

【0042】

すなわち、一般式(1)(2)で表される主成分及び副成分が上記数式(3)～(8)を充足するように、 $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{MgTiO}_3$ 、 $\text{MnCO}_3$ 、及び $\text{La}_2\text{O}_3$ （ただし、 $\text{La}$ は $\text{Ln}$ は $\text{La}$ 、 $\text{Ce}$ 、 $\text{Pr}$ 、 $\text{Nd}$ 、 $\text{Sm}$ 、 $\text{Eu}$ 、 $\text{Gd}$ 、 $\text{Dy}$ 、 $\text{Ho}$ 及び $\text{Er}$ から選択された1種以上の元素）を秤量し、該秤量物を混合する。次いで、該混合物をジルコニア等の粉碎媒体と共にポットに入れ、所定時間湿式混合し、粉碎する。次いで、粉碎物を蒸発乾燥した後、ジルコニア製の匣（さや）に収容し、 $900\sim 1000^\circ\text{C}$ で約2時間仮焼し、誘電体磁器組成物を作製する。

【0043】

次に、該誘電体磁器組成物をポリビニルアルコール等のバインダと共にポットに投入し、所定時間湿式混合し、その後、該混合物を脱水乾燥し、整粒した後、加圧し、所定の円板状に成形し、セラミック成形体を作製する。そしてこの後、該セラミック成形体を $1180\sim 1280^\circ\text{C}$ で2時間焼成処理を施し、セラミック焼結体1を作製する。

【0044】

次いで、該セラミック焼結体1の表裏両面に $\text{Ag}$ 等を主成分とした導電性ペーストを塗布し、焼付処理を施し、電極部2を形成する。

【0045】

そして、はんだ3を介して電極部2とリード線4a、4bとを接続し、その後樹脂モールドを施して外装5を形成し、これにより単板コンデンサが製造される。

【0046】

このように本実施の形態では、誘電体磁器組成物は、一般式(1)(2)で表される主成分及び副成分が数式(3)～(8)を充足しているので、高誘電率、高品質係数で温度特性に優れ、しかも強度的にも十分に実用に耐え得るPbフリーの単板コンデンサを容易に得ることができる。

【0047】

尚、本発明は上記実施の形態に限定されるものではない。

【0048】

例えば、副成分中に $\text{TiO}_2$ を含有することにより、温度特性の劣化を招くことなく誘電率を5～10%程度向上させることができる。

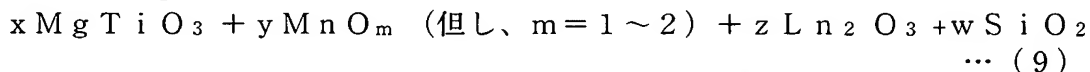
【0049】

ただし、 $\text{TiO}_2$ の含有量は、 $\text{Ln}$ 元素に対する $\text{Ti}$ 元素のモル比 $p$ （ $=\text{Ti}/\text{Ln}$ ）で1.5以下に調製する必要がある。これはモル比 $p$ が1.5を超えると却って誘電率の低下を招くおそれがあるからである。

【0050】

また、上記一般式(2)に代えて、一般式(9)で表される副成分を主成分と共に誘電体磁器組成物中に含有させるのも好ましい。

【0051】



ここで、 $w$ は主成分100重量部に対する $\text{SiO}_2$ の重量比であって、 $0 < w \leq 1.0$ である。

【0052】



すなわち、 $\text{SiO}_2$  は焼結助剤としての作用を有することから、副成分として重量比  $w$  が 1 以下となるように誘電体磁器組成物に  $\text{SiO}_2$  を含有させることにより、誘電特性に悪影響を与えることなく、焼成温度を低下させることが可能となる。

#### 【0053】

しかも、このように重量比  $w$  が 1 以下の  $\text{SiO}_2$  を副成分として誘電体磁器組成物に含有させることにより、機械的強度をより一層向上させることができる。そして、このような機械的強度の向上は、特にトリマーコンデンサに有用である。すなわち、トリマーコンデンサを製造する場合、誘電体ユニットの表面を研磨加工して厚みを薄くし、その後、機械的にかしめて組み立てられるが、その際誘電体ユニットの機械的強度、すなわち抗折強度が低いとワレや欠け等の欠陥が生じ易い。したがって誘電特性等を損なわない範囲で抗折強度の向上を図るのが好ましい。

#### 【0054】

そこで、このような観点から、上述の如く重量比  $w$  で 1 以下の  $\text{SiO}_2$  を副成分として誘電体磁器組成物に含有させるのが好ましく、このように  $\text{SiO}_2$  を含有させることにより、抗折強度をより一層向上させることができ、強度的にも優れたセラミック電子部品を得ることができる。

#### 【0055】

また、上記実施の形態では、主成分原料として  $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$  等の炭酸化物と  $\text{TiO}_2$  とを使用しているが、 $\text{SrTiO}_3$  や  $\text{CaTiO}_3$  等のチタン酸化合物を主成分原料として上記誘電体磁器組成物を製造してもよい。

#### 【0056】

尚、積層セラミックコンデンサ等、その他の各種セラミック電子部品についても、上記実施の形態と同様の作用効果を得ることができるのはいうまでもない。

#### 【0057】

次に、本発明の実施例を具体的に説明する。

#### 【実施例 1】

#### 【0058】

まず、モル比  $a$  が 0.87～0.93、モル比  $b$  が 0.25～0.55、モル比  $n$  が 1.50～3.20 となるように主成分原料としての  $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、及び  $\text{TiO}_2$  を秤量し、さらに重量比  $x$  が 0.50～5.00、重量比  $y$  が 0.00～3.00、重量比  $z$  が 0.00～4.00 となるように副成分原料としての  $\text{MgTiO}_3$ 、 $\text{MnCO}_3$ 、及び  $\text{La}_2\text{O}_3$  を秤量し、これら主成分原料及び副成分原料を混合した。次いで、該混合物をジルコニアボール（粉碎媒体）と共にポリエチレンポットに入れ、16 時間湿式混合し、粉碎した。さらに該粉碎物を蒸発乾燥した後、ジルコニア製の匣に収容し、温度 950℃ で 2 時間仮焼し、仮焼物を得た。

#### 【0059】

次いで、該仮焼物にポリビニルアルコール（バインダ）を加えてポリエチレンポットに投入し、該ポリエチレンポットで 16 時間湿式混合し、混合物を作製した。

#### 【0060】

そして、該混合物を脱水乾燥し、整粒した後、加圧して直径 12 mm、厚さ 1.2 mm の円板に成形し、セラミック成形体を作製した。そして、該セラミック成形体を温度 1230～1260℃ で 2 時間焼成してセラミック焼結体を作製した。次いで、該セラミック焼結体の表裏両面に Ag ペーストを塗布し、800℃ で焼き付け処理を行なって電極部を形成し、試料番号 1～26 の単板コンデンサを作製した。

#### 【0061】

表 1 は各試料番号の成分組成を示している。尚、表 1 中、\* は本発明範囲外を示している。

【表 1】

試料 番号	$a(\text{Sr}_b\text{Ca}_{1-b})\text{TiO}_3-(1-a)[\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot n\text{TiO}_2]$			$x\text{MgTiO}_3+y\text{MnO}_m+z\text{La}_2\text{O}_3$		
	a	b	n	x	y	z
1*	0.87	0.45	2.00	1.00	0.20	1.50
2	0.90	0.45	2.00	2.00	0.20	2.00
3*	0.93	0.45	2.00	2.00	1.00	3.00
4*	0.91	0.25	2.00	1.50	0.80	1.00
5	0.88	0.35	2.00	2.00	1.50	3.00
6	0.92	0.50	2.00	2.50	0.50	1.50
7	0.89	0.40	3.00	1.00	0.20	2.00
8*	0.90	0.55	2.00	1.00	0.80	2.50
9*	0.92	0.45	1.50	2.00	1.20	1.00
10	0.92	0.30	1.80	1.50	0.30	2.00
11	0.88	0.50	2.00	2.50	1.80	2.00
12	0.90	0.40	2.50	1.00	2.00	3.00
13	0.91	0.45	3.00	2.00	0.30	1.00
14*	0.92	0.40	3.20	2.00	0.50	2.50
15*	0.92	0.40	2.25	0.50	1.00	1.50
16	0.90	0.35	2.00	2.00	0.20	2.00
17*	0.89	0.45	2.00	4.00	0.50	1.00
18*	0.92	0.40	2.00	5.00	0.30	1.00
19*	0.92	0.35	3.00	1.50	0.00	2.00
20	0.91	0.50	3.00	2.50	0.20	1.50
21*	0.90	0.45	2.00	1.00	2.10	3.00
22*	0.92	0.35	2.00	1.50	3.00	1.00
23*	0.91	0.30	2.00	2.00	0.30	0.00
24	0.92	0.45	2.00	2.00	0.80	0.10
25	0.92	0.40	3.00	2.50	1.50	0.50
26*	0.89	0.45	2.00	2.00	0.20	4.00

\* は本発明範囲外を示す

次に、試料番号 1～26 の各単板コンデンサについて、温度 20℃、周波数 1MHz、電圧 1V の測定条件で誘電率  $\epsilon$  及び Q 値を測定し、さらに -55℃～+85℃での +20℃の静電容量を基準にした誘電率  $\epsilon$  の変化率を測定し、その最大変化率を温度係数として算出した。

## 【0062】

また、別途焼成して得た縦25mm、横6mm、厚み1mmのセラミック板に対して、支点間距離を20mmとして降下速度0.5mm/秒で中央部に加重を負荷し、上記試料番号1～26の抗折強度を算出し、機械的強度を評価した。

## 【0063】

表2はその結果を示している。

【表2】

試料番号	誘電率 $\epsilon$ (—)	Q値 (—)	温度係数 (ppm/°C)	焼成温度 (°C)	抗折強度 (MPa)
1*	380	500	-1100	1230	150
2	360	1050	-1400	1240	140
3*	330	2320	-2400	1250	130
4*	280	3500	-1350	1240	150
5	350	1500	-1200	1230	150
6	330	1200	-1850	1250	140
7	360	1300	-1400	1230	140
8*	380	850	-1800	1240	140
9*	260	1500	-1900	1260	140
10	310	3000	-1850	1250	150
11	380	1050	-1200	1230	140
12	360	1800	-1500	1240	140
13	350	1800	-1700	1240	130
14*	320	900	-1800	1250	140
15*	310	1500	-2200	1260	140
16	320	2500	-1400	1240	140
17*	290	1500	-1350	1240	140
18*	250	1200	-1600	1250	140
19*	310	3500	-2100	1240	150
20	330	1200	-1900	1250	140
21*	290	1100	-1800	1240	140
22*	230	4000	-1200	1250	140
23*	300	3300	-2100	1240	130
24	350	1100	-1600	1240	140
25	310	1100	-1700	1240	140
26*	285	1100	-1200	1230	140

\*は本発明範囲外を示す

表1及び表2から明らかなように、試料番号1はモル比 $a$ が0.87と小さすぎるため、 $Q$ 値が500と小さくなり、また、試料番号3はモル比 $a$ が0.93と大きすぎるため、温度係数が $-2400\text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ となって負側への偏位が大きく、温度特性が悪化することが分かった。

【0064】

試料番号4はモル比 $b$ が0.25と小さすぎるため、誘電率が280と小さくなり、また、試料番号8はモル比 $b$ が0.55と大きすぎるため、 $Q$ 値が850と小さくなることが分かった。

【0065】

試料番号9はモル比 $n$ が1.50と小さすぎるため、誘電率が260と小さくなり、また、試料番号14はモル比 $n$ が3.20と大きすぎるため、 $Q$ 値が900と小さくなることが分かった。

【0066】

試料番号15は重量比 $x$ が0.50と小さすぎるため、温度係数が $-2200\text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ と負側への偏位が大きく、温度特性が悪化し、また、試料番号17及び18は重量比 $x$ が4.00、5.00と大きく、誘電率がそれぞれ290、250と低下することが分かった。

【0067】

試料番号19は副成分として $\text{MnO}_m$ を含有していないため、温度係数が $-2100\text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ と負側への偏位が大きく、温度特性が悪化し、また、試料番号21及び22は重量比 $y$ が2.10、3.00と大きく、誘電率がそれぞれ290、230と低下することが分かった。

【0068】

試料番号23は副成分として $\text{La}_2\text{O}_3$ が含有されていないため、温度係数が $-2100\text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ と負側への偏位が大きく、温度特性が悪化し、また、試料番号26は重量比 $z$ が4.00と大きすぎるため、誘電率が285と低下することが分かった。

【0069】

これに対して試料番号2、5～7、10～13、16、20、24、及び25はモル比 $a$ 、 $b$ 、 $n$ 、重量比 $x$ 、 $y$ 、 $z$ のいずれもが本発明範囲内となるように調製されているので、誘電率が300以上かつ $Q$ 値が1000以上で、しかも温度係数が $-2000\text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ 以内と小さく、直線性に優れた温度特性を有することが確認された。

【0070】

しかも、抗折強度も130MPa以上であり、機械的強度も十分に実用に耐え得ることが分かった。

【実施例2】

【0071】

主成分原料及び副成分原料を試料番号2（表1）と同様とし、 $\text{La}$ 元素に対する $\text{Ti}$ 元素のモル比 $p$ （ $=\text{Ti}/\text{La}$ ）が0.5～1.8となるように $\text{TiO}_2$ を秤量し、〔実施例1〕と同様の方法・手順で試料番号31～34の単板コンデンサを作製した。

【0072】

表3は各試料番号の成分組成を示している。

【表 3】

試料 番号	$a(\text{Sr}_b\text{Ca}_{1-b})\text{TiO}_3-(1-a)(\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot n\text{TiO}_2)$			$x\text{MgTiO}_3+y\text{MnO}_m+z\text{La}_2\text{O}_3$			
	a	b	n	x	y	z	p
31	0.90	0.45	2.00	2.00	0.20	2.00	0.50
32	0.90	0.45	2.00	2.00	0.20	2.00	1.00
33	0.90	0.45	2.00	2.00	0.20	2.00	1.50
34	0.90	0.45	2.00	2.00	0.20	2.00	1.80

次に、【実施例 1】と同様の方法・手順で各試料番号 31～34 の誘電率、Q 値、温度係数、及び抗折強度を求めた。

【0073】

表 4 はその結果を示している。

【表 4】

試料 番号	誘電率 $\epsilon$ (—)	Q 値 (—)	温度係数 (ppm/°C)	焼成温度 (°C)	抗折強度 (MPa)
31	365	1200	-1400	1240	140
32	380	1000	-1400	1240	140
33	360	1100	-1350	1240	140
34	350	1300	-1350	1240	130

表 3 及び表 4 から明らかなように試料番号 31 はモル比 p が 0.50 となるように  $\text{TiO}_2$  を添加しており、また試料番号 32 はモル比 p が 1.00 となるように  $\text{TiO}_2$  を添加しているため、 $\text{TiO}_2$  を添加しなかった試料番号 2 (誘電率: 360) に比べ、誘電率がそれぞれ 365、380 となって誘電率が向上していることが分かった。

【0074】

また、試料番号 33 はモル比 p が 1.50 となるように  $\text{TiO}_2$  を添加したものであり、誘電率は試料番号 2 と同一値を示した。

【0075】

また、試料番号 34 は副成分として  $\text{TiO}_2$  を添加しているが、モル比 p が 1.80 と大きく、 $\text{TiO}_2$  のモル量が多すぎるため誘電率が 350 となり、 $\text{TiO}_2$  を添加しなかった上記試料番号 2 に比べ、却って誘電率が低下することが分かった。

【0076】

これらのことからモル比 p が  $0 < p \leq 1.5$  の範囲で  $\text{TiO}_2$  を添加することにより、 $\text{TiO}_2$  を添加しなかった場合に比べ誘電率の向上が望めることが分かった。

【実施例 3】

【0077】

一般式 (2) における  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  の添加成分、そのモル比 n、及びモル比 p が異なる種々の単板コンデンサを作製し、【実施例 1】と同様、各種特性を測定した。

【0078】

すなわち、モル比 a が 0.92、モル比 b が 0.50、モル比 n が 2.00 となるように主成分原料としての  $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、及び  $\text{TiO}_2$  を秤量し、さらに重量比 x が 2.00、重量比 y が 0.20、重量比 z が 2.00 となるように副成分原料としての  $\text{MgTiO}_3$ 、 $\text{MnCO}_3$ 、及び  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  (ただし、Ln は Ce、Pr、

Nd、Sm、Eu、Gd、Dy、Ho、Er)を秤量し、〔実施例1〕と略同様の方法・手順で試料番号41～49の試料を作製した。尚、この試料番号41～49では、焼成温度1250℃でセラミック焼結体を得た。

【0079】

また、上記主成分原料及び副成分原料(ただし、LnはCe、Gd、Er)に加え、Ln元素に対するTi元素のモル比 $p (=Ti/Ln)$ が1.00となるようにTiO<sub>2</sub>を副成分として秤量し、〔実施例1〕と略同様の方法・手順で試料番号50～52の試料を作製した。尚、試料番号50～52では、焼成温度1240℃でセラミック焼結体を得た。

【0080】

また、LnとしてYb(イッテルビウム)を使用した以外は試料番号41～49と同様の方法・手順で試料番号53の単板コンデンサを作製し、さらにLnとしてY(イットリウム)を使用した以外は試料番号41～49と同様の方法・手順で試料番号54の単板コンデンサを作製した。

【0081】

さらに、Lnについて本発明のランタノイド元素を使用すると共に、重量比 $z$ を4.0とし、試料番号41～49と略同様の方法・手順で試料番号55～63の単板コンデンサを作製した。尚、この試料番号55～63では、焼成温度1220～1250℃でセラミック焼結体を得た。

【0082】

表5は試料番号41～63の成分組成を示している。尚、\*は本発明範囲外を示している。

【表 5】

試料 番号	$a(\text{Sr}_b\text{Ca}_{1-b})\text{TiO}_3-(1-a)(\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot n\text{TiO}_2)$			$x\text{MgTiO}_3+y\text{MnO}_m+z\text{Ln}_2\text{O}_3$				
	a	b	n	x	y	z	Ln	p
41	0.92	0.50	2.00	2.00	0.20	2.00	Ce	0.00
42	0.92	0.50	2.00	2.00	0.20	2.00	Pr	0.00
43	0.92	0.50	2.00	2.00	0.20	2.00	Nd	0.00
44	0.92	0.50	2.00	2.00	0.20	2.00	Sm	0.00
45	0.92	0.50	2.00	2.00	0.20	2.00	Eu	0.00
46	0.92	0.50	2.00	2.00	0.20	2.00	Gd	0.00
47	0.92	0.50	2.00	2.00	0.20	2.00	Dy	0.00
48	0.92	0.50	2.00	2.00	0.20	2.00	Ho	0.00
49	0.92	0.50	2.00	2.00	0.20	2.00	Er	0.00
50	0.92	0.50	2.00	2.00	0.20	2.00	Ce	1.00
51	0.92	0.50	2.00	2.00	0.20	2.00	Gd	1.00
52	0.92	0.50	2.00	2.00	0.20	2.00	Er	1.00
53*	0.92	0.50	2.00	2.00	0.20	2.00	Yb	0.00
54*	0.92	0.50	2.00	2.00	0.20	2.00	Y	0.00
55*	0.92	0.50	2.00	2.00	0.20	4.00	Ce	0.00
56*	0.92	0.50	2.00	2.00	0.20	4.00	Pr	0.00
57*	0.92	0.50	2.00	2.00	0.20	4.00	Nd	0.00
58*	0.92	0.50	2.00	2.00	0.20	4.00	Sm	0.00
59*	0.92	0.50	2.00	2.00	0.20	4.00	Eu	0.00
60*	0.92	0.50	2.00	2.00	0.20	4.00	Gd	0.00
61*	0.92	0.50	2.00	2.00	0.20	4.00	Dy	0.00
62*	0.92	0.50	2.00	2.00	0.20	4.00	Ho	0.00
63*	0.92	0.50	2.00	2.00	0.20	4.00	Er	0.00

\* は本発明範囲外を示す

次に、〔実施例 1〕と同様の方法で誘電率、Q 値、温度係数、及び抗折強度を求めた。

【0083】

表 6 はその結果を示している。

【表 6】

試料番号	誘電率 $\epsilon$ (-)	Q値 (-)	温度係数 (%/°C)	焼成温度 (°C)	抗折強度 (MPa)
41	350	1360	-1600	1250	140
42	350	1100	-1650	1250	140
43	350	1100	-1600	1250	140
44	350	1250	-1700	1250	140
45	350	1250	-1650	1250	140
46	350	1250	-1600	1250	140
47	330	1270	-1600	1250	140
48	340	1200	-1650	1250	140
49	340	1130	-1700	1250	140
50	370	1000	-1350	1240	140
51	360	1100	-1300	1240	140
52	350	1100	-1200	1240	140
53*	360	900	-1800	1250	140
54*	290	1370	-1600	1250	140
55*	280	2100	-1100	1220	150
56*	280	2100	-1050	1220	150
57*	290	2000	-1300	1250	150
58*	280	2100	-1350	1250	150
59*	270	2000	-1050	1220	150
60*	280	2200	-1400	1250	150
61*	260	2000	-950	1220	150
62*	280	2300	-1450	1250	150
63*	270	2000	-1500	1250	150

\* は本発明範囲外を示す

表 5 及び表 6 から明らかなように、試料番号 53 は Ln として本発明範囲外の Yb が添加されているため、Q 値が 900 と小さく、また、試料番号 54 は Ln として本発明範囲外の Y が添加されているため、誘電率が 290 と低くなり、高誘電率のセラミック電子部品を得ることができないことが分かった。

【0084】

また、試料番号 55～63 は本発明のランタノイド元素を添加しているが、 $\text{Ln}_2\text{O}_3$  の含有量が、主成分 100 重量部に対する重量比  $z$  で 4.0 と多すぎるため、誘電率が 260～290 と低くなり、高誘電率のセラミック電子部品を得ることができないことが分かった。



## 【0085】

これに対して試料番号41～52は、LnとしてCe、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Dy、Ho、又はErを使用し、また、重量比zが2.00となるように調製しているので、誘電率が300以上かつQ値が1000以上で、しかも温度係数が $-2000 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ 以内に制御できることが確認された。

## 【0086】

特に、試料番号50～52はモル比p(=Ti/Ln)が1.00となるようにTiO<sub>2</sub>を添加しているので、TiO<sub>2</sub>を添加しなかった試料番号41、46、及び49に比べ高誘電率の誘電体磁器組成物が得られることが分かった。

## 【実施例4】

## 【0087】

副成分としてSiO<sub>2</sub>を更に添加し、SiO<sub>2</sub>の作用効果を確認した。

## 【0088】

すなわち、試料番号2(表1)の成分組成に加え、主成分100重量部に対する重量比wで、0.50のSiO<sub>2</sub>を添加し、【実施例1】と同様の方法・手順で試料番号71の単板コンデンサを作製した。

## 【0089】

さらに、試料番号71の主成分原料及び副成分原料に加え、モル比pが1.00となるように副成分としてのTiO<sub>2</sub>を秤量し、【実施例1】と同様の方法・手順で試料番号72の試料を作製した。

## 【0090】

また、試料番号5(表1)の成分組成に加え、主成分100重量部に対する重量比wで、1.00のSiO<sub>2</sub>を添加し、【実施例1】と同様の方法・手順で試料番号73の単板コンデンサを作製した。

## 【0091】

さらに、試料番号73の主成分原料及び副成分原料に加え、モル比pが1.00となるように副成分としてのTiO<sub>2</sub>を秤量し、【実施例1】と同様の方法・手順で試料番号74の試料を作製した。

## 【0092】

表7は試料番号71～74の成分組成を示している。

【表7】

試料 番号	$a[(\text{Sr}_b\text{Ca}_{1-b})\text{TiO}_3]-(1-a)[\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot n\text{TiO}_2]$			$x\text{MgTiO}_3+y\text{MnO}_m+z\text{La}_2\text{O}_3+w\text{SiO}_2$				
	a	b	n	x	y	z	w	p
71	0.90	0.45	2.00	2.00	0.20	2.00	0.50	0.00
72	0.90	0.45	2.00	2.00	0.20	2.00	0.50	1.00
73	0.88	0.35	2.00	2.00	1.50	3.00	1.00	0.00
74	0.88	0.35	2.00	2.00	1.50	3.00	1.00	1.00

次に、【実施例1】と同様の方法で誘電率、Q値、温度係数、及び抗折強度を求めた。

## 【0093】

表8はその結果を示している。

【表 8】

試料 番号	誘電率 $\epsilon$ (-)	品質係数 $Q_e$ (-)	温度係数 (ppm/°C)	焼成温度 (°C)	抗折強度 (MPa)
71	355	1200	-1500	1230	160
72	390	1000	-1600	1220	150
73	330	1800	-1350	1210	160
74	350	1600	-1400	1200	160

表 7 及び表 8 から明らかなように試料番号 71 は、焼成温度が 1230°C、抗折強度が 160 MPa であり、 $\text{SiO}_2$  を添加しなかった試料番号 2 (焼成温度 1240°C、抗折強度 140 MPa) に比べ、焼成温度を低下させることができ、抗折強度を向上させることができることが分かった。

## 【0094】

また、試料番号 73 は、焼成温度が 1210°C、抗折強度が 160 MPa であり、 $\text{SiO}_2$  を添加しなかった試料番号 5 (焼成温度 1230°C、抗折強度 150 MPa) に比べ、焼成温度を低下させることができ、抗折強度を向上させることができることが分かった。

## 【0095】

また、試料番号 72 は、モル比  $p$  が 1.00 となるように  $\text{TiO}_2$  を添加したものであり、 $\text{TiO}_2$  を添加しなかった試料番号 71 (誘電率: 355) に比べ、誘電率が 390 と向上した。

## 【0096】

また、試料番号 74 もモル比  $p$  が 1.00 となるように  $\text{TiO}_2$  を添加しているので、 $\text{TiO}_2$  を添加しなかった試料番号 73 (誘電率: 330) に比べ、誘電率が 350 と向上した。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0097】

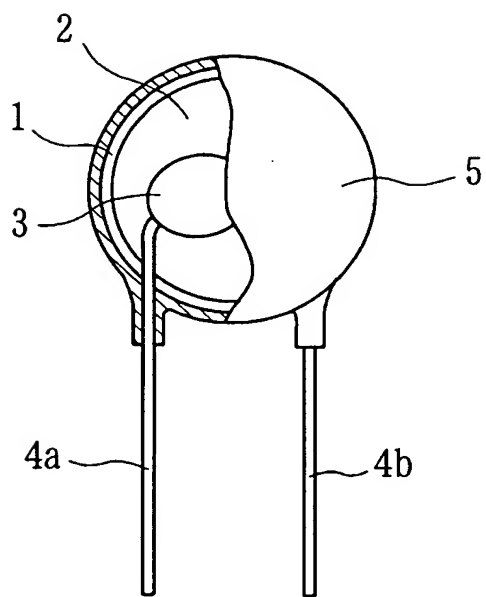
【図 1】本発明の誘電体磁器組成物を使用して製造されたセラミック電子部品としての単板コンデンサの一実施の形態を示す一部破断正面図である。

## 【符号の説明】

## 【0098】

- 1 セラミック焼結体
- 2 電極部

【書類名】 図面  
【図 1】



## 【書類名】 要約書

## 【要約】

【課題】 Pb成分を含有しなくとも、誘電率 $\epsilon$ やQ値を高く維持しつつ、温度特性の直線性に優れ、誘電率 $\epsilon$ の温度変化率を小さく制御することができるようにする。

【解決手段】 一般式  $a \{ (S r_b C a_{1-b}) T i O_3 \} - (1-a) \{ B i_2 O_3 \cdot n T i O_2 \}$  ( $a$ 、 $b$ はモル比、 $n$ は $B i_2 O_3$ に対する $T i O_2$ のモル比)で表される主成分と、一般式  $x M g T i O_3 + y M n O_m + z L n_2 O_3$  ( $x$ 、 $y$ 、 $z$ は前記主成分100重量部に対する各重量比、 $m$ は1~2、 $L n$ は $L a$ 、 $C e$ 、 $P r$ 、 $N d$ 、 $S m$ 、 $E u$ 、 $G d$ 、 $D y$ 、 $H o$ 、又は $E r$ )で表される副成分とを含有し、 $0.88 \leq a \leq 0.92$ 、 $0.30 \leq b \leq 0.50$ 、 $1.8 \leq n \leq 3.0$ 、 $1.0 \leq x \leq 3.0$ 、 $0.1 \leq y \leq 2.0$ 、及び、 $0 < z \leq 3.0$ となるように成分組成を調製する。

【選択図】 選択図なし

特願 2 0 0 3 - 3 4 5 7 5 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 6 2 3 1 ]

1 . 変 更 年 月 日

1 9 9 0 年    8 月 2 8 日

[ 変 更 理 由 ]

新 規 登 録

住    所

京 都 府 長 岡 京 市 天 神 二 丁 目 2 6 番 1 0 号

氏    名

株 式 会 社 村 田 製 作 所